

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-174870

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

(51)Int.Cl.

B01J 23/72
B01J 23/80
B01J 23/889
B01J 23/86
C01B 3/22
C01B 3/40

(21)Application number : 08-338284

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 18.12.1996

(72)Inventor : SHIKADA TSUTOMU
FURUKAWA TAKESHI
MIZUGUCHI MASATSUGU
KADOWAKI TAKUYA

(54) CATALYST FOR PRODUCTION OF HYDROGEN AND PRODUCTION OF HYDROGEN.

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a copper-contg. catalyst capable of producing hydrogen even at a low temp. in a high yield from a gaseous mixture contg. dimethyl ether and steam.

SOLUTION: An aq. soln. prepd. by dissolving about 91g copper nitrate, about 39g nickel nitrate, about 37g zinc nitrate and about 368g aluminum nitrate in about 2l ion exchanged water and an aq. soln. prepd. by dissolving about 200g sodium hydroxide in about 2l ion exchanged water are dropped in about 1hr into a stainless vessel contg. about 5l ion exchanged water kept at about 60° C while maintaining about pH8.0±0.5 and they are aged by holding for about 1hr. A formed precipitate is separated by filtration and washed with ion exchanged water until nitrate ions become undetectable in the washing water. The resultant cake is dried at about 120° C for about 24hr, fired at about 350° C for about 5hr in air and classified through a 20- to 40-mesh screen to obtain the objective catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.07.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-174870

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 J 23/72		B 0 1 J 23/72	M
23/80		23/80	M
23/889		23/86	M
23/86		C 0 1 B 3/22	Z
C 0 1 B 3/22		3/40	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平8-338284	(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月18日	(72) 発明者	鹿田 勉 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	古川 武 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	水口 雅嗣 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 田中 政浩 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造触媒及び水素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低温において高い収率で水素を得ることができる触媒及び製造方法を提供する。

【解決手段】 上記課題は、銅を含有することを特徴とする、ジメチルエーテルと水蒸気から水素を生成させる触媒と、ジメチルエーテルと水蒸気を含有する混合ガスに銅を含有する触媒を接触させることを特徴とする水素の製造方法によって解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銅を含有することを特徴とする、ジメチルエーテルと水蒸気から水素を生成させる触媒

【請求項 2】 ジメチルエーテルと水蒸気を含有する混合ガスに銅を含有する触媒を接触させることを特徴とする水素の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ジメチルエーテルと水蒸気が含まれる混合ガスから水素を生成させる触媒及びそれをを用いた水素の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、水素を製造する方法はいくつか知られている。

【0003】 例えば、(1)石炭のガス化による方法、(2)天然ガス、LPG、ナフサなどを原料とする炭化水素の水蒸気改質方法、(3)天然ガス、LPG、ナフサ、重質油などを原料とする炭化水素の部分酸化方法などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記(1)の石炭ガス化法においては、極めて複雑でかつ高価な石炭ガス化炉が必要であり、装置が大規模なプラントとなるなどの問題があった。また(2)の炭化水素の水蒸気改質法においては、反応が大きな吸熱であり、反応の進行に700～1200℃の高温を必要とするため、特殊な改質炉が必要であり、また使用する触媒に高い耐熱性が要求されるなどの問題があった。上記(3)の炭化水素の部分酸化方法においても、1200～1500℃の高温を必要とするために特殊な部分酸化炉が必要であり、また反応に伴って大量のすすが生成するためその処理が問題となり、さらに触媒を使用する場合には触媒表面に炭素質物質が多量に析出して触媒が劣化するなどの問題があった。また上記(1)から(3)の方法は、いずれの場合も、生成ガス中に水素以外に比較的多量の一酸化炭素を含有するため、生成ガスをさらに水性ガスシフト装置を用いて処理する必要がある。

【0005】 本発明は、上記従来の問題点を解決し、低温において高い収率で水素を得ることができる触媒及び製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討の結果、原料ガスとしてジメチルエーテルに着目するに至った。そして、ジメチルエーテルと水蒸気を反応させて水素を生成させる触媒として、銅が極めて有効であり、低温で効率よく水素を生成させることを見出して本発明を完成することができた。

【0007】 すなわち、本発明は、銅を含有することを特徴とする、ジメチルエーテルと水蒸気から水素を生成

させる触媒と、ジメチルエーテルと水蒸気を含有する混合ガスに銅を含有する触媒を接触させることを特徴とする水素の製造方法に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の触媒は、銅の金属および/または化合物を含有するものである。銅の化合物としては銅の酸化物が好ましく、銅の酸化物は酸化第一銅(Cu₂O)、酸化第二銅(CuO)またはその混合物である。

【0009】 この銅触媒は、触媒担体に担持させて使用することができる。好ましい触媒担体としては、アルミナ、シリカゲル、シリカ・アルミナ、ゼオライト、チタニア、ジルコニアなどの酸化物であるが、なかでもアルミナが水素収率が高いので好ましい。触媒中の銅の含有率は約1～50重量%、好ましくは3～30重量%である。銅の含有率が約1重量%未満および50重量%以上であると、水素の収率が低下する。

【0010】 また、本発明の触媒には、銅の金属および/または化合物のほかに他の金属あるいは化合物を併せて用いることができる。他の金属および化合物の例としては、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン、スズ、セリウム、ランタンおよびこれらの化合物を挙げることができる。また、これらの金属および化合物を単独で用いるほか2種以上を混合して用いることもできる。これらの第3成分の含有率は70重量%以下、特に50重量%以下であり、含有させる場合は、通常1～30重量%程度である。

【0011】 この触媒の製造には、この種の触媒の一般的な調製方法を適用できる。例えば触媒の製造用原料は、銅の化合物として、それぞれの硝酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物等の無機酸塩および酢酸銅、シュウ酸銅など有機酸塩が使用される。また、触媒担体への銅の担持操作には、通常の沈殿法、混練法、含浸法およびイオン交換法などの技術が利用できる。このように調製された触媒組成物は、必要があれば常法により焼成する。焼成は、窒素中または空気中において、350～800℃の温度で1～10時間加熱して行うのが好ましい。

【0012】 このようにして調製された触媒にジメチルエーテルと水蒸気の混合ガスを流通させることにより、水素が高収率で得られる。

【0013】 本発明においては、原料のジメチルエーテルとともに水蒸気を供給する。供給する水蒸気は原料のジメチルエーテルに対して量論以上あればよく、1～30モル倍、好ましくは1～20モル倍である。水蒸気の供給が1モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また30モル倍より多いと、経済的でない。この原料ガスには、ジメチルエーテルと水蒸気以外の成分も含むことができる。その他の成分として反応に不活性なガス、例えば窒素、不活性ガス、CO、H₂、メタン等を含むことができる。これらの含有量は、

30容量%以下が適当であり、これより多くなると反応速度の低下が問題になる。一方、空気(酸素)はジメチルエーテルが燃焼してしまうのでなるべく排除したほうがよく、許容含有量は空気として5%以下である。

【0014】反応温度は、150～400℃、好ましくは200～350℃である。反応温度が150℃より低いと高いジメチルエーテル転化率が得られず、また400℃より高いと副生するメタノールおよび一酸化炭素の割合が増加するとともに、活性成分である銅の粒子成長が著しくなって、徐々に触媒が失活してくるので好ましくない。

【0015】反応圧力は常圧～10kg/cm²が好ましい。反応圧力が10kg/cm²より高いとジメチルエーテル転化率が低下する。

【0016】空間速度(触媒1m³あたりの標準状態における混合ガスの供給速度m³/h)は、1000～30000m³/m³・hが好ましい。空間速度が30000m³/m³・hより大きいとジメチルエーテル転化率が低くなり、また1000m³/m³・hより小さいと反応器が極端に大きくなって経済的でない。

【0017】なお、本発明の方法においては、固定床、流動床のいずれの装置を用いてもよい。

【0018】こうして、ジメチルエーテル転化率60～100%程度、通常80～100%程度で、水素を収率55～100%程度、通常80～95%程度で得ることができる。副生するメタノールは10以下、通常5以下、炭化水素は0.5以下、通常0.3以下、一酸化炭素は10以下、通常5以下である。

【0019】

【実施例】

1. 触媒の調製

実施例1～3

硝酸銅(Cu(NO₃)₂・3H₂O)91g、硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂・6H₂O)39g、硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂・6H₂O)37gおよび硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃・9H₂O)368gをイオン交換水約2lに溶解した水溶液と、水酸化ナトリウム約200gをイオン交換水約2lに溶解した水溶液とを、約60℃に保温したイオン交換水約5lの入ったステンレス製容器中に、pHが8.0±0.5に保持されるように調節しながら、約1時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約1時間保持して熟成を行った。なお、この間にpHが8.0±0.5から外れるようであれば、約1mol/lの硝酸水溶液または約1mol/lの水酸化

ナトリウム水溶液を滴下して、pHを8.0±0.5にあわせた。次に、生成した沈澱を濾過した後、洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用いて洗浄した。得られたケーキを120℃で24時間乾燥した後、さらに空气中350℃で5時間焼成した。さらにこのものを20～40メッシュに分級して目的の触媒を得た。

【0020】得られた触媒の組成はCuO:NiO:ZnO:Al₂O₃=30:10:10:50(重量比)であった。

【0021】実施例4

実施例1～3の方法において、硝酸ニッケルの代わりに硝酸クロム(Cr(NO₃)₂・3H₂O)53gを用いる以外、実施例1～3と同じ方法により触媒を調製した。

【0022】得られた触媒の組成はCuO:Cr₂O₃:ZnO:Al₂O₃=30:10:10:50(重量比)であった。

【0023】実施例5

実施例1～3の方法において、硝酸ニッケルの代わりに硝酸マンガン(Mn(NO₃)₂・6H₂O)33gを用いる以外、実施例1～3と同じ方法により触媒を調製した。

【0024】得られた触媒の組成はCuO:MnO₂:ZnO:Al₂O₃=30:10:10:50(重量比)であった。

【0025】実施例6

実施例5の方法において、硝酸亜鉛の代わりに硝酸クロム(Cr(NO₃)₂・3H₂O)53gを用いる以外、実施例1～3と同じ方法により触媒を調製した。

【0026】得られた触媒の組成はCuO:Cr₂O₃:MnO₂:Al₂O₃=30:10:10:50(重量比)であった。

【0027】II. 反応方法

内径20mmのステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

【0028】以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

【0029】III. 反応条件および実験結果

反応条件および実験結果を表1、2に示す。

【0030】

【数1】

$$\text{水素収率(\%)} = \frac{\frac{1}{6} \times (\text{H}_2 \text{生成速度} - 2 \times \text{CO生成速度}) + \frac{1}{4} \times \text{CO生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

$$\text{メタノール収率 (\%)} = \frac{1/2 \times \text{メタノール生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

【0032】

$$\text{炭化水素収率 (\%)} = \frac{\sum [n/2 \times \text{炭化水素 (炭素数 } n) \text{ 生成速度}]}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

【0033】

$$\text{CO収率 (\%)} = \frac{1/4 \times \text{CO生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

各速度の単位は全て [mol/g-cat·h]

【表1】

【0034】

第1表

			実施例 1	実施例 2	実施例 3
触媒 (重量比)			CuO-NiO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-NiO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-NiO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)
条件	温度 (°C)		200	250	300
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)		10	10	10
	空間速度 (h ⁻¹)		15000	15000	15000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		83.3	98.1	100
	収率 (%)	水素	79.2	92.0	88.5
		メタノール	2.5	3.8	6.2
		炭化水素	0.1	0.1	0.3
		CO	1.5	2.2	4.9

30

【0035】

【表2】

第2表

			実施例 4	実施例 5	実施例 6
触媒 (重量比)			CuO-Cr ₂ O ₃ -ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-MnO ₂ -ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-Cr ₂ O ₃ -MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)
条件	温度 (°C)		250	250	250
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)		10	10	10
	空間速度 (h ⁻¹)		15000	15000	15000
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		94.3	92.2	91.8
	収率 (%)	水素	86.4	85.1	84.6
		メタノール	4.3	4.1	3.8
		炭化水素	0.1	0.1	0.1
		CO	3.5	2.9	3.3

【0036】

は、ジメチルエーテルと水蒸気の混合ガスを、150～

【発明の効果】本発明の触媒を用いた水素の製造方法で

50

400℃の低温で、銅の金属および/または化合物を含む

む触媒と接触させることによって、高い水素収率を得る

ことができる効果を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F 1

C 01 B 3/40

B 01 J 23/84

3 1 1 M

(72) 発明者 門脇 琢哉

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日

本鋼管株式会社内